

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 8 月 29 日 (29.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/067357 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 14/00, H01L 31/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/01473

(22) 国際出願日: 2002 年 2 月 20 日 (20.02.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-44470 2001 年 2 月 21 日 (21.02.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 室伏 克己 (MUROFUSHI, Katsumi) [JP/JP]; 〒210-0867 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社

総合研究所 川崎研究室内 Kanagawa (JP). 近藤 邦夫 (KONDO, Kunio) [JP/JP]; 〒210-0867 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社 総合研究所 川崎研究室内 Kanagawa (JP). 佐藤 龍介 (SATO, Ryusuke) [JP/JP]; 〒252-1125 神奈川県綾瀬市吉岡東一丁目 5 番 1 5-7 0 2 号 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 大家 邦久 (OHIE, Kunihisa); 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビル 7 階 大家特許事務所 Tokyo (JP).

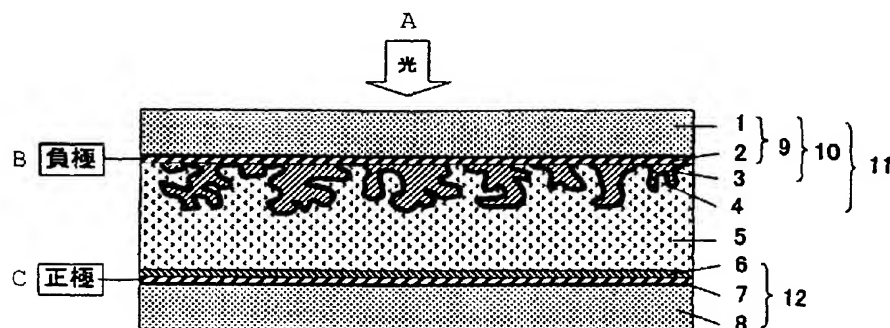
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許

[続葉有]

(54) Title: METAL OXIDE DISPERSION AND PHOTOACTIVE ELECTRODE FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, AND DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液、光活性電極及び色素増感型太陽電池



A...LIGHT

B...NEGATIVE ELECTRODE

C...POSITIVE ELECTRODE

(57) Abstract: (1) A metal oxide dispersion for a dye-sensitized solar cell containing metal oxide fine particles, a binder comprising a polymer compound having an action to bond with those fine particles, and a solvent; (2) a method for manufacturing a photoactive electrode for a dye-sensitized solar cell wherein a sheetlike electrode comprising a transparent substrate and a transparent conductive layer is coated with a dispersion containing the binder and metal oxide fine particles; (3) a dye-sensitized solar cell photoactive electrode manufactured by this method and containing a metal oxide containing the binder and metal oxide fine particles; and (4) a dye-sensitized solar cell comprising the photoactive electrode. A porous metal oxide film is formed over a sheetlike

[続葉有]



WO 02/067357 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

electrode without sintering at a high temperature, and a flexible and low-cost dye-sensitized solar cell which comprises a resin material of high transparency, low cost, light weight, and a degree of freedom in shape as a sheetlike electrode is manufactured.

(57) 要約:

(1) 金属酸化物微粒子、その微粒子と結合する作用を有する高分子化合物からなる結着剤および溶剤を含有する色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液、(2) 透明基材と透明導電層からなるシート状電極上に、前記結着剤と金属酸化物微粒子を含む分散液を塗布する色素増感型太陽電池用光活性電極の製造方法、(3) その方法により得られる前記結着剤と金属酸化物微粒子を含む金属酸化物を有する色素増感型太陽電池用光活性電極、及び(4) 前記光活性電極を用いた色素増感型太陽電池。本発明によれば、高温での焼結を行わずシート状電極上に多孔質金属酸化物膜を形成でき、シート状電極基板として透明性が高く、安価、軽量、かつ形状の自由度のある樹脂材料を使用できる、フレキシブルで安価な色素増感型太陽電池色素増感型太陽電池が得られる。

## 明細書

色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液、光活性電極及び色素増感型太陽電池

5

## 技術分野

本発明は、光電変換素子である色素増感型太陽電池用の金属酸化物分散液、その金属酸化物分散液を用いた色素増感型太陽電池用光活性電極とその製造方法、及び前記光活性電極を用いた色素増感型太陽電池に関する。

10

## 背景技術

色素増感型太陽電池の原型は、1991年にロザーンヌ工科大学のグレッツェル等によって最初に報告された光電変換素子あるいは太陽電池であり (M. Graezel, Nature, 353. 737 (1991))、一般的には色素増感型太陽電池、湿式太陽電池、あるいはグレッツェル型太陽電池と呼ばれる。この光電変換素子の特徴は、アモルファスシリコン型太陽電池並の高い光電変換効率を有することとその製造コストをより安くできることである。

15

図 1 は標準的な色素増感型太陽電池の概略断面図である。この色素増感型太陽電池は、色素電極 1 1、電解層 5、および対極 1 2 の 3 つの部分からなる。ここで、色素電極 1 1 は、基材 1 とその上に形成された導電膜 2 とからなるシート状電極 9 の上に、多孔質の金属酸化物膜 3 を形成した電極 (あわせて光活性電極 1 0 と呼ぶ。) 上に、増感色素 4 を担持した構造を有する。一方、対極 1 2 は、導電膜 7 を有する電極基材 8 からなるシート状電極 1 2 とその上に触

20

25

媒層 6 を形成した構造を有する。ここで、触媒とは電池の作動状態で電解液中の電解質の還元反応を促進する役割をし、一般的には白金あるいはカーボンブラックやグラファイトが用いられる。電解層 5 は、一般には電解質を溶解した溶液からなり、色素電極と対極との間に充填され、両者と電気化学的に接している。この太陽電池においては、光を色素電極 1 1 側から照射することで、色素電極側の導電膜を通じて電子を外部回路に取り出すことが可能となる。

次に、色素増感型太陽電池において、光電変換が起こる機構を説明する。まず、外部より注入された光のエネルギーが色素電極 1 1 上に担持された増感色素 4 に吸収されることで増感色素上に電子と正孔とを発生する。発生した電子は金属酸化物膜 3 を通じて導電膜 2 に到達し、これを通じて外部系へと取り出される。一方、発生した正電荷は、電解液 5 を通じて対極 1 2 へと運ばれ、導電膜 7 を通じて供給された電子と再び結合する。

光電変換機構から推測できるように、色素増感型太陽電池の光電変換効率は、光活性電極の性能に大きく依存する。色素増感型太陽電池の光電変換効率を高めるためには、特に金属酸化物膜の構造およびその組成が重要である。具体的には、色素増感型太陽電池が安定に作動するためには光活性電極を構成する金属酸化物の微粒子同士が接触した状態を保つことが必要である。この理由は、金属酸化物微粒子同士が接触することで増感色素上で光電荷分離した電子が金属酸化物膜を効率よく流れることができるためである。また、金属酸化物微粒子については、その種類と微粒子間の接着の程度も電子伝導性に影響すると考えられている。さらに、これに加えて、金属酸化物膜を多孔質にすることが有効である。膜を多孔質にすることによってその単位体積あたり表面積が増加する結果、増感色素の担

持量を増すことができるからである。これによって、外部から光電変換素子に注入された光を有効に光電変化に利用することができる。また、金属酸化物膜を多孔質化する別の理由は、電解層の溶液が金属酸化物膜の細部にまで拡散することが可能となり、その結果、増感色素上で発生した正電荷を効率よく輸送できるようにすることである。

従来の製造方法では光活性電極を製造するために、金属酸化物微粒子と加熱によって焼失する有機物、具体的には、ポリエチレングリコールあるいはポリプロピレングリコールを主鎖にもつ高分子化合物との混合物からなる金属酸化物分散液を、スクリーン印刷法、ドクターブレディング法、あるいはスピンコート法などによってシート状電極上に塗布し、乾燥させた後に、金属酸化物が焼結する温度（具体的に酸化チタンを例に挙げると、400℃以上の高温）で熱処理する方法が用いられる。この方法によると、有機物が焼失した空間が金属酸化物膜中に多数残存することによって金属酸化物膜が多孔質となると共に、金属酸化物微粒子同士を結着することができる。つまり、従来の技術では、色素電極の作製工程において、シート状電極上に塗布した金属酸化物膜を有機物が焼失する温度で熱処理する工程が不可欠であった。このような理由から、従来の技術によると太陽電池の製造に多くの熱エネルギーを必要とすることに加えて、光活性電極に用いるシート状電極は耐熱性が必要なことから、実用的に使用できる基材としては耐熱性が高いと言う特長を持つが、反面、高価で、重たく、形状自由度に乏しいフッ素ドープした酸化錫ガラスに限定されていた。つまり、光電変換効率を維持しながら、軽くて安価なフレキシブルな例えば樹脂などをシート状電極の基材とした、あるいは安価な導電膜としてのインジウム酸化

スズを有するシート状電極を使用した色素増感型太陽電池は従来の方法では作製困難であった。

色素増感型太陽電池に形状自由度を持たせるという目的で、フッ素ドーピングした酸化錫ガラス以外のシート状電極、特に、形状自由度  
5 のある材料をその基材として用いる色素増感型太陽電池の作製技術はいくつか報告されている。

例えば、耐熱性を有する金属箔をシート状電極として用いることで高温での金属酸化物の焼結を行うものや（例えば、特開平11-288745）や陽極酸化あるいは化学酸化法によるもの（例えば、特開平10-  
10 112337）が報告されている。しかしながら、これらの金属基板をシート状電極とした色素増感型太陽電池の場合、金属基板が不透明なために、使用時に光を対極側より導入せざるをえず、この結果として、電解層によって光の多くが吸収されることによるエネルギー損失が大きいという点、および大部分の光電子が金属酸化膜のシート  
15 状電極とは最も離れた部分で発生することから、光電子が金属酸化物の電気抵抗によって動きを制限されるという点から、光電変換効率の大きな低下を招くことという問題点がある。さらに、色素増感型太陽電池の電解質として使用するヨウ素の腐食に耐え得るシート状電極の基材が、チタン、タンタル、ニオブといった高価な金属に限定  
20 されるために、これらの方法で製造した色素増感型太陽電池は高価になるという問題点もある。

フレキシブルな樹脂をシート状電極の基材として用いて低温で金属酸化物の焼結を行う技術も報告されている（例えば、B. A. Gregg  
ほか、Langmuir, 2000, vol.16, 5626）。この場合、色素電極のシ  
25 ート状電極の基材として、前述の金属と比較して安価、透明、さらに電解質による腐食にも耐えられる樹脂が使用できることから、樹

脂基材の特長を生かしつつ高性能な色素増感型太陽電池が期待できる。この方法では、緻密な金属酸化物膜を低温で形成することにより、高温で熱処理を施さずに金属酸化物微粒子同士の接着を可能としている。しかしながら、この方法によると、金属酸化物膜を多孔質にできないため、作製した光活性電極は従来の高温で熱処理によって作製した多孔質な光活性電極と比較して性能が大きく低下するという問題がある。

また、仮にこの方法によって多孔質な金属酸化物膜を形成することができたとしても、高温での焼結を行わないために、金属酸化物微粒子の接着が十分でなく、金属酸化物膜の機械強度が不十分となるために、金属酸化物電極が受けるわずかな機械的振動やセルが受ける温度変化等によって、金属酸化物微粒子同士の接触が損なわれることが予想される。つまり、この方法で作製した色素電極では、その性能を長時間にわたって維持できないと考えられる。

低温で焼結を行う場合、金属酸化物の種類も性能に大きな影響を及ぼすと考えられる。例えば酸化チタンを例にとれば、一般に色素増感型太陽電池で使用される湿式法と呼ばれる方法、例えば、金属アルコキシドの加水分解で製造され溶媒分散状態で供給されるものは、低温で焼結を行う場合には適さない。この理由は、このような金属酸化物微粒子の表面に製造工程で使用する有機物が吸着されて残留するため、これによって微粒子間の接触が損なわれて、電子の移動がスムーズに行われず、性能が低下する。一方、光活性電極を高温で焼結を行う場合はこの問題は生じない。この理由は、吸着した有機物は200度以上の加熱で金属酸化物微粒子の表面より除去される結果、微粒子間の接触が起こるためと考えられる（例えば、K. Murakoshiほか、J. Electroanal. Chem., 1995, vol. 396, 26）。

## 発明の開示

従って、本発明の課題は、高温を用いずにシート状電極上に多孔質な金属酸化物膜が形成できる色素増感型太陽電池用光活性電極の製造方法を提供することにある。

本発明の他の課題は、従来の色素増感型太陽電池の製造工程で行われる高温の熱処理ではその性能を維持できなかった、シート状電極の基板（例えば、透明性高く、安価、軽量、かつ形状に自由度のある例えば樹脂）や導電性膜（例えば、インジウム酸化スズ）を使用した、軽量、フレキシブル、かつ安価な色素増感型太陽電池を提供することにある。

前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者らは、金属酸化物微粒子と特定の少量の高分子系の結着剤と溶剤からなる金属酸化物分散液をシート状電極に塗布した後、溶剤を蒸発させることによって、金属酸化物微粒子同士が結着剤によって互いに接合した状態を保つことができること、この金属酸化物として酸化チタンを使用する場合には気相法で製造されるものが特に優れていること、またこの金属酸化物分散液をシート状電極上に塗布する際に、噴霧法を採用することによって、金属酸化物膜の多孔質性が向上することを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明は以下の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液、その金属酸化物分散液を用いた色素増感型太陽電池用光活性電極とその製造方法、及び前記光活性電極を用いた色素増感型太陽電池を提供するものである。

1. 金属酸化物微粒子、結着剤および溶剤を含有することを特徴とする色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。



2. 結着剤が高分子化合物である前項 1 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。
3. 前記高分子化合物が、水酸基またはアミノ基を有さない高分子化合物である前項 2 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。
4. 前記高分子化合物が、N-ビニルアセトアミドあるいはアクリルアミドをモノマー単位として含む高分子化合物である前項 2 または 3 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。
5. 前記高分子化合物が、フッ素原子を含む高分子化合物であることを特徴とする前項 2 または 3 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。
6. 前記高分子化合物が、ポリ N-ビニルアセトアミド、ポリアクリルアミド、N-ビニルアセトアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体、アクリルアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体およびポリテトラフルオロエチレンから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする前項 4 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。
7. 前記金属酸化物微粒子が、酸化チタンを含有する前項 1 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。
8. 前記酸化チタンが、粉末状態で 200℃以上の温度で熱処理したものである前項 7 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。
9. 前記酸化チタンの BET 比表面積が、 $10 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$  である前項 7 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。
10. 前記酸化チタンの BET 比表面積が、 $20 \sim 75 \text{ m}^2/\text{g}$  である前項 9 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。
11. 前記酸化チタンの 90% 累積重量粒度分布径  $D_{90}$  が  $2.2 \mu$

m以下である前項 8 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

1 2. 前記酸化チタンの下記ロジン・ラムラー式：

$$R = 100 \exp \{ - (D / D_e)^n \} \quad (1)$$

(式中、Dは粒径を表し、RはD（粒径）より大きな粒子に対する  
5 質量百分率であり、D<sub>e</sub>は粒度特性数であり、nは分布定数である。  
）による分布定数nが1.7以上である前項 8 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

1 3. 前記酸化チタンが、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化  
する気相法で製造されたものを含有する前項 7 記載の色素増感型太  
10 陽電池用金属酸化物分散液。

1 4. 前記酸化チタンが、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化  
することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チ  
タンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ 500℃以上に予熱し、  
それぞれ流速 10 m/秒以上で反応管に供給することにより反応さ  
15 せて得られる酸化チタンを含有する前項 1 3 記載の色素増感型太陽  
電池用金属酸化物分散液。

1 5. 前記酸化チタンが、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化  
することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チ  
タンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ 500℃以上に予熱し、  
20 それぞれ流速 10 m/秒以上で反応管に供給し、該反応管内の温度  
が 600℃を越える高温条件で 3 秒以下の時間、前記四塩化チ  
タンを含有するガス及び酸化性ガスを滞留させて反応させて得られる  
酸化チタンを含有することを特徴とする前項 1 4 記載の色素増感型  
太陽電池用金属酸化物分散液。

25 1 6. 前項 9 における酸化チタン（酸化チタン A）に加えて、さ  
らに、BET比表面積が 100～500 m<sup>2</sup>/g の酸化チタン（酸化

チタンB)を含有する前項9記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

17. 前記酸化チタンAと酸化チタンBの質量比率(B/A)が0.01~0.5である前項16記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

18. シート状電極上に前項1乃至17のいずれか記載の金属酸化物分散液を塗布した後に、溶剤を蒸発させてシート状電極上に金属酸化膜を形成することを特徴とする色素増感型太陽電池用光活性電極の製造方法。

19. 噴霧装置を用いてシート状電極上に金属酸化物分散液を塗布する前項18記載の色素増感型太陽電池用光活性電極の製造方法。

20. シート状電極上に金属酸化膜を有する前項18または19記載の光活性電極を、前記金属酸化物膜を構成する金属のハロゲン化物、アルコキシ化物、およびカルボキシ化物の少なくとも1種を含む溶液に浸した後に80~200℃の温度で熱処理することを特徴とする色素増感型太陽電池用光活性電極の製造方法。

21. シート状電極上に金属酸化膜を有する前項18または19に記載の光活性電極を100℃~200℃の温度で熱処理することを特徴とする色素増感型太陽電池用光活性電極の製造方法。

22. 前項18乃至21のいずれか記載の製造方法により製造された色素増感型太陽電池用光活性電極。

23. 透明基材と透明導電層からなるシート状電極上に、結着剤と金属酸化物微粒子を含む金属酸化物膜を有することを特徴とする色素増感型太陽電池用光活性電極。

24. 結着剤が、高分子化合物である前項23記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

25. 前記高分子化合物が、水酸基またはアミノ基を有さない高分子化合物である前項24記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

26. 前記高分子化合物が、N-ビニルアセトアミドあるいはアクリルアミドをモノマー単位として含む高分子化合物である前項25記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

27. 前記高分子化合物が、フッ素原子を含む高分子化合物である前項25記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

28. 前記高分子化合物が、ポリN-ビニルアセトアミド、ポリアクリルアミド、N-ビニルアセトアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体、アクリルアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体およびポリテトラフルオロエチレンから選ばれる少なくとも1種である前項26記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

29. 前記金属酸化物が、酸化チタンを含有する前項23記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

30. 前記酸化チタンが、粉末状態で200℃以上で熱処理したものである前項29記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

31. 前記酸化チタンのBET比表面積が、10～100 m<sup>2</sup>/gである前項29記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

32. 前記酸化チタンのBET比表面積が、20～75 m<sup>2</sup>/gである前項31記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

33. 前記酸化チタンの90%累積重量粒度分布径D<sub>90</sub>が、2.2 μm以下である前項30記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

34. 前記酸化チタンの下記ロジン・ラムラー式：

$$R = 100 \exp \{ - (D/D_e)^n \}$$

(式中、Dは粒径を表し、RはD(粒径)より大きな粒子の全粒子に対する質量百分率であり、D<sub>e</sub>は粒度特性率であり、nは分布定

数である。) による分布定数  $n$  が 1.7 以上である前項 30 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

35. 前記酸化チタンが、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化する気相法で製造されたものを含有する前項 29 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

36. 前記酸化チタンが、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ 500℃以上に予熱し、それぞれ流速 10 m/秒以上で反応管に供給することにより反応させて得られる酸化チタンを含有する前項 35 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

37. 前記酸化チタンが、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ 500℃以上に予熱し、それぞれ流速 10 m/秒以上で反応管に供給し、該反応管内の温度が 600℃を越える高温条件で 3 秒以下の時間、前記四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスを滞留させて反応させて得られる酸化チタンを含有することを特徴とする前項 36 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

38. 前項 31 における酸化チタン（酸化チタン A）に加えて、さらに、BET 比表面積が 100～500 m<sup>2</sup>/g の酸化チタン（酸化チタン B）を含有する前項 31 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

39. 前記酸化チタン A と酸化チタン B の質量比率（B/A）が 0.01～0.5 である前項 38 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

40. 前記透明基材が、太陽光に対して透過性を有する高分子化

合物からなる前項 2 3 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

4 1. 前記太陽光に対して透過性を有する高分子化合物が、ポリエステル、ポリオレフィン、およびポリアミドから選ばれるいずれか 1 種である前項 4 0 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

5 4 2. 前項 2 3 乃至 4 1 のいずれか記載の光活性電極上の金属酸化物表面に増感色素を担持して得られる色素電極の金属酸化物膜面側と、触媒作用と導電性とを有する対極の電気伝導性を有する面を対向させ、前記色素電極と対極の間に電解液を充填した構造からなることを特徴とする色素増感型太陽電池。

10 4 3. 前項 2 2 記載の光活性電極を用いた色素増感型太陽電池。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は標準的な色素増感型太陽電池の概略構成を示す断面図である。

15

#### 発明の詳細な説明

以下に本発明を詳細に説明する。

第一の発明は、金属酸化物微粒子、結着剤および溶剤を含有する色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液である。

20 ここで、金属酸化物とは色素増感型太陽電池に使用可能なもの、例えば、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化インジウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムの単体、あるいはそれらの 2 種類以上の混合物を指す。また、微粒子とは、例えば、窒素を用いた B E T 比  
25 表面積測定法によって測定された比表面積が、 $5 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$  の粒子を指す。このような条件を満たす金属酸化物微粒子としては、

例えば、比表面積が  $10 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にある酸化チタン、あるいは例えば、粒径が  $5 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$  の酸化スズと粒径が  $5 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$  の酸化亜鉛との混合物などが挙げられる。また、金属酸化物微粒子は、乾燥状態あるいは溶剤に分散した状態のいずれも  
5 使用できる。

金属酸化物微粒子の使用量は、金属酸化物分散液中、 $5 \sim 60$  質量%とするのが好ましく、 $10 \sim 40$  質量%がより好ましい。金属酸化物微粒子として、酸化チタンを使用する場合は、結晶性が高く、アナターゼ型結晶を含むことが好ましく、表面に有機物が吸着して  
10 いのないものが好ましい。具体的には、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化する気相法で製造したものが好ましいが、湿式法で製造したもののでも、一旦、溶剤を除去した後に、 $200^\circ\text{C}$ 以上の温度で熱処理して表面に吸着した有機物を除去したものは使用できる。有機物の除去は、熱処理に対する質量減少を測定した場合、 $200 \sim 4$   
15  $00^\circ\text{C}$ の範囲で、質量減少が停止した時点で確認することができる。

次に気相法酸化チタンの製造方法について説明する。

気相法における粒子の成長機構には大別して2種類あり、一つは、CVD（化学的気相成長）であり、もう一つは粒子の衝突（合体）や焼結による成長である。本発明の目的とするような超微粒子状の  
20 酸化チタンを得るためには、いずれの成長時間も短くしなければならない。すなわち、前者の成長においては、予熱温度を高めておいて化学的反応性（反応速度）を高めること等により成長を抑えることができる。後者の成長においては、CVDが完結した後速やかに冷却、希釈等を行い、高温滞留時間を極力小さくすることにより、  
25 焼結等による成長を抑えることができる。

原料となる四塩化チタンを含有するガスは、該ガス中の四塩化チ

タン濃度が10～100%であることが好ましく、20～100%であることがさらに好ましい。四塩化チタン濃度が10%以上のガスを原料として用いると、均一核の発生が多くなり、または反応性が高くなるので、CVD支配による成長した粒子が形成されにくくなり、粒度分布の狭い粒子が得られる。

また、四塩化チタンを含有するガス中の四塩化チタンを希釈するガスは四塩化チタンと反応せず、かつ酸化されないものを選択すべきである。好ましい希釈ガスとしては、具体的には窒素、アルゴン等が挙げられる。

10 四塩化チタンを含有するガスと酸化性ガスの予熱温度は500℃以上であることが必要であり、好ましくは800℃以上である。予熱温度が500℃より低いと、均一核の発生が少なく、かつ反応性が低いため粒度分布のブロードな粒子となってしまう。

15 四塩化チタンを含有するガスと酸化性ガスを反応管に導入する際の流速は10m/秒以上であることが好ましい。流速を大きくすることによって、両者のガスの混合が促進されるからである。反応管へのガスの導入温度が500℃以上であれば、混合と同時に反応が完結するので均一核の発生が増進され、かつ、CVD支配による成長した粒子が形成されるゾーンを短くすることができる。

20 本発明においては、反応管に導入されたガスが十分に混合されるように、原料ガスを反応管へ導入することが好ましい。反応管内におけるガスの流体状態についてはガスが十分に混合されれば特に制限はないが、好ましくは、例えば、乱流が生じる流体状態である。また、渦巻き流が存在していてもよい。

25 なお、原料ガスを反応管に導入するノズルとしては、同軸平行流、斜交流、十字流等を与えるノズルが採用されるが、これらに限定さ



れない。一般に同軸平行流ノズルは、斜交流や十字流を与えるノズルに比べて混合の程度は劣るが、構造が簡単なので設計上好ましく用いられる。

例えば、同軸平行流ノズルの場合は、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入する。ただし、ガスの混合の観点から内管径は50 mm以下であることが好ましい。

本発明においては、ガスの混合を完全に行うために反応管内に導入されるガスの反応管内における流速は大きいことが好ましく、特に、平均流速で5 m/秒以上であることが好ましい。反応管内のガスの流速が5 m/秒以上であれば、反応管内における混合を十分に行うことができ、CVD支配による成長した粒子の発生が少なく、粒度分布のブロードな粒子が生成されることがない。

反応管内におけるこの反応は発熱反応であり、反応温度は製造された超微粒子酸化チタンの焼結温度より高温となる。反応装置からの放熱はあるものの、反応後、急冷しないかぎり製造された微粒子の焼結が進行し、成長した粒子になってしまう。本発明においては、反応管内の600℃を越える高温滞留時間は3秒以下とし、その後急冷することが好ましい。

反応後の粒子を急冷させる手段としては、反応後の混合物に多量の冷却空気や窒素等のガスを導入したり、水を噴霧したりする方法等が採用される。

酸化チタンは、アナターゼ型酸化チタンやブルッカイト型酸化チタンを含むことが好ましい。また、酸化チタンのBET比表面積が、10～100 m<sup>2</sup>/gであることが好ましく、さらに20～75 m<sup>2</sup>/gであることがさらに好ましい。また、酸化チタンの粒度分布はシャープであることが好ましい。具体的に、粒度分布の測定手順につ

いて以下に説明する。

酸化チタン0.05 gに純水50 ml及び10%ヘキサメタリン酸ソーダ水溶液100  $\mu$  lを加えたスラリーに、3分間超音波照射（46 KHz、65 W）する。このスラリーをレーザー回折式粒度分布測定装置（（株）島津製作所 SALD-2000 J）にかけて、  
5 粒度分布を測定する。このようにして測定された粒度分布における90%累積重量粒度分布径D<sub>90</sub>の値が小さければ、親水性溶媒に対して良好な分散性を示していると判断される。本発明における酸化チタンのレーザー回折式粒度分布測定法にて測定される90%累積重量粒度分布径D<sub>90</sub>は、2.2  $\mu$  m以下であることが好ましい。  
10

さらに、酸化チタン粒度の均一性については、ロジン・ラムラー（Rosin-Rammeler）式を用い、その分布定数（n）で規定することができる。ここで、ロジン・ラムラー式について以下に簡単に説明するが、その詳細はセラミック工学ハンドブック（（社）日本セラミック協会編 第1版）第59～62頁および第596～598頁に記載されている。  
15

ロジン・ラムラー式は下記式（1）で表される。

$$R = 100 \exp \{ - (D/D_e)^n \} \quad (1)$$

式中、Dは粒径を表し、RはD（粒径）より大きな粒子の全粒子  
20 に対する質量百分率であり、D<sub>e</sub>は粒度特性数である。また、nは分布定数と呼ばれR=36.8（%）に相当する粒径である。

（1）式を変形すると下記式（2）が得られる。

$$\log \{ \log (100/R) \} = n \log D + C \quad (2)$$

式中、Cは定数を表す（ $C = \log \cdot \log e - n \log D_e$ ）。

上記式（2）から、x軸に $\log D$ 、y軸に $\log \{ \log (100/R) \}$ の目盛をつけたロジン・ラムラー（RR）線図にそれ  
25

らの関係をプロットするとほぼ直線となる。その直線の勾配 ( $n$ ) は粒度の均一性の度合いを表し、 $n$  の数値が大きいほど粒度分布が狭いと判断される。

本発明における酸化チタンのロジン・ラムラー式による分布定数  
5  $n$  は1.7以上であることが好ましい。

金属酸化物微粒子として、前記の酸化チタン（酸化チタンA）を使用する場合、細孔を維持しつつ金属酸化物膜の単位体積あたりの比表面積を高くする目的で、比表面積100～500 nmの粒径を有する別の種類の酸化チタン（酸化チタンB）を、質量比率（B/A）  
10 0.01～0.5の範囲で併用することが好ましい。

結着剤とは、少量を添加することによって金属酸化物分散液の溶媒が除かれた後も金属酸化物微粒子同士を接触した状態で固定する役割を果たし得るものをいう。従って、このような機能を有するものであれば、制限なく使用することができる。具体例としては、ポリN-ビニルアセトアミド、N-ビニルアセトアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体、N-ビニルアセトアミド-アクリルアミド共重合体、ポリアクリルアミド、アクリルアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体、ポリN-ビニルホルムアミド、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ポリフッ化プロピレン共重合体、  
15 テトラフルオロエチレン-ポリフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリビニルピリジン、ビニルピリジン-メタクリル酸メチル共重合体、ポリビニルピロリドンから選ばれる高分子化合物の一つもしくはそれらの混合物が挙げられる。これらの  
20 中でも、ポリN-ビニルアセトアミド、ポリアクリルアミド、N-ビニルアセトアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体、アクリルア

ミドーアクリル酸ナトリウム共重合体およびポリテトラフルオロエチレンが好ましい。また、結着剤は高分子量であるほど性能が高くなる。具体的には、質量平均分子量は500以上が好ましく、1万以上がさらに好ましい。結着剤の使用量は、結着性能が発現する

5 範囲であれば少ないほどよい。具体的には、金属酸化物微粒子100質量部に対して0.01～20質量部添加することが好ましい。さらに、0.1～10質量部が好ましい。また、結着剤は、増感色素が金属酸化物上に担持されることを妨げる原因となる官能基（すなわち、水酸基あるいはアミノ基）を含まないことが好ましい。具体的には、

10 ポリビニルアルコール、ポリアミンなどは電極の性能を低減させる場合があるので好ましくない。

分散液に使用する溶剤は、金属酸化物微粒子を分散させるとともに、結着剤を分散、溶解あるいは膨潤させることにより、金属酸化物微粒子と結着剤とを混合を促進することができる揮発性液体であれば制限なく使用できる。具体的には、その骨格中に水酸基、カルボキシル基、ケトン基、アルデヒド基、アミノ基、アミド基を有する揮発性液体が好ましい。例えば、水、メタノール、エタノール、ブタノール、メチルセロソルブ、エチレングリコール、酢酸、アセチルアセトン、テレピン油、メチルピロリドンの単体あるいはそれ

15

20 らの混合物が使用できる。

金属酸化物微粒子、結着剤および溶剤を用いて金属酸化物分散液を作製する方法としては一般的な分散方法が使用可能である。具体的には、乳鉢、ペイントコンディショナー、ホモジナイザー、超音波攪拌機などが挙げられる。

25 第二の発明は、シート状電極上に前記第一の発明に係る金属酸化物分散液を塗布した後に、溶剤を蒸発させてシート状電極上に金属

酸化膜を形成する色素増感型太陽電池用光活性電極の製造方法に関する。

ここで、金属酸化物分散液は噴霧装置を用いてシート状電極上に塗布することが好ましい。噴霧装置としては、本発明の分散液を直径200  $\mu$ m以下の霧状にすることのできる装置であれば制限なく使用できる。具体的には、スプレー装置、すなわち圧縮気体の膨張で生じる気圧差を利用して液体を一定方向に飛散させる装置、インクジェット装置、すなわち液体を満たした微細なノズルを体積収縮あるいは昇温させることによって、液体を微細な粒として放出する装置、あるいは超音波噴霧装置、すなわち液体に超音波を照射することによって、液体を霧状に飛散させる装置などが挙げられる。これらはいずれも市販されている製品が特に制限なく使用できる。これらの装置に第一の発明に係る金属酸化物分散液を供給してシート状基板上に金属酸化物膜を吹き付けた後に、溶剤を蒸発させてシート状電極上にひび割れ、シート状電極からの剥離のない多孔質の金属酸化膜を形成することができる。

ここで、溶剤を蒸発させるとは、金属酸化物分散液中に含まれる溶剤を、シート状電極の上に膜状に形成された金属酸化物分散液より除去することであり、固体化した金属酸化物膜を得ることである。従って、乾燥する工程については、塗膜が乾く操作であれば制限なく使用できる。例を挙げれば、塗膜に乾燥空気を吹き付ける方法、ドライヤー等で温風を吹き付ける方法、赤外線を照射する方法、シート状電極を昇温する方法などが短時間で処理が行えるために好ましい。但し、この場合、シート状電極に加わる熱の上限は、結着剤がその物理物性を維持できる上限温度、あるいはシート状電極の基板の材料の耐熱温度のいずれか低い方としなければならない。具体

的には、室温～200℃の範囲が好ましい。ここで言う耐熱温度とは、基板に不可逆な変形、変色、機械特性の低下、あるいは分解といった現象が発生する最低温度のことである。基板として通常の樹脂を使用した場合には、樹脂の軟化温度あるいは分解温度がこれに  
5 相当する。

第三の発明は、前記第二の発明で得られたシート状電極上に金属酸化膜を有する光活性電極を、その金属酸化物膜を構成する金属のハロゲン化物、アルコキシ物、およびカルボキシ化物の溶液に浸した後に80℃～200℃の温度で熱処理する色素増感型太陽電池用  
10 光活性電極の製造方法に関する。

この方法によって金属酸化物微粒子間の接着性を高めることによって光活性電極の性能を向上させることができる。

ここでいう金属酸化物膜を構成する金属のハロゲン化物、アルコキシ物、およびカルボキシ化物としては、金属酸化物膜が酸化チタンで構成されている場合は、フッ化チタン、塩化チタン、チタンテ  
15 トライソプロピルアルコキシドなどが使用でき、金属酸化物膜が酸化インジウムで構成されている場合は、塩化インジウム、酢酸インジウムなどを、金属酸化物膜が酸化スズと酸化亜鉛との混合物で構成される場合は、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化スズなどをそれぞれ使  
20 用することができる。

ここでいう溶液とは、これらの化合物を水、アルコール、ハロゲンあるいはエーテルなどの溶媒で0.01～10モル/Lの濃度に希釈したものである。溶媒としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールが好ましい。ここで熱処理を行う理由は、  
25 金属酸化物を構成する金属のハロゲン化物、アルコキシ物、およびカルボキシ物を雰囲気中の水分で加水分解した後に、脱水縮合する

ことを促進するためである。従って、熱処理温度の下限は、80℃が好ましいが、それ以下の温度でも例えば大気中に1日以上放置することでも可能である。また、熱処理の上限は、前述したように金属酸化物中の結着剤の性能およびシート状電極の性能とが維持できる温度に制限される。

第四の発明はシート状電極上に金属酸化膜を有する光活性電極を100℃～200℃の温度で熱処理することを特徴とする色素増感型太陽電池用光活性電極の製造方法に関する。

この工程では、光活性電極上に吸着した水分を除去することを目10 的とする。本発明の光活性電極は、室内に放置した状態では、その金属酸化物質量の5～20％に相当する水分を含有している。この水分は、増感色素を担持させる工程で、増感色素の担持を阻害するので除去することが好ましい。従って、熱処理温度の下限は100℃が好ましいが、乾燥雰囲気あるいは減圧雰囲気に電極を放置した15 場合は、100℃未満でも可能である。処理温度の上限は、基板に不可逆な変形、変色、機械特性の低下、あるいは分解といった現象が発生しない限りで高いほど好ましい。

光活性電極上から水分が除去されたことを確認する方法としては、光活性電極の熱処理条件に対する質量変化を測定することにより推20 定することができる。

この様にして熱処理を行った光活性電極は、その表面に再び水分が吸着しないように、乾燥雰囲気下に保管するか、あるいは熱処理後直ちに次の工程（増感色素の色素担持）を行う必要がある。

第五の発明は、前記第二、第三または第四の発明に係る方法により25 り製造された透明基材と透明導電層からなるシート状電極上に、結着剤と金属酸化物微粒子を含む金属酸化物膜を形成した色素増感型

太陽電池用光活性電極に関する。

ここで、シート状電極とは電気抵抗が $2000\ \Omega/\square$ （スクエア）以下を有し、かつ太陽光に対する光透過性が30%以上のものが好ましい。具体的には、インジウム酸化スズ、酸化亜鉛、フッ素ドー  
5 プ型酸化スズなどの透明導電層を表面に有する透明基材（ガラスや樹脂材料）を指す。ここで、金属酸化物膜を構成する金属酸化物微粒子同士が、同時に存在する結着剤によって相互に電氣的接触が保たれる状態にあることが特長である。

前記透明基材としては、その上に形成される導電層および金属酸  
10 化物膜を安定に維持するとともに太陽光線に対する透過性があれば制限なく使用できるが、太陽光に対して透過性を有する高分子化合物が好ましい。具体例としては、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド（ナイロンー6等）が挙げられる。また、膜厚は $0.005\sim 10\text{ mm}$ が好ましく、 $0.05\sim 1\text{ mm}$ がさらに好ましい。太陽光線に  
15 対する透過性は、 $300\sim 800\text{ nm}$ の波長の光に対して、平均50%以上の透過性を有することが好ましい。

第六の発明は、前記第四または五の発明に係る光活性電極上の金属酸化物表面に増感色素を担持して得られる色素電極の金属酸化物  
膜面側と、触媒作用と導電性とを有する対極の電気伝導性を有する  
20 面を対向させ、前記色素電極と対極の間に電解液を充填した構造からなる色素増感型太陽電池に関する。

ここで、金属酸化物表面に担持する増感色素としては、色素増感  
型太陽電池に用いられる色素が広く使用できる。具体的には、ルテ  
ニウムビピリジウム錯体、キサントゲン系色素、メロシアニン色素、  
25 ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体などである。光活性電極上に増感色素を担持する方法は一般的に用いられるもので、増感



色素をアルコールに溶解させた溶液に光活性電極を浸すことで行う。  
ここでいう対極とは電気抵抗が $2000\ \Omega$ ／□以下のもので、かつ触媒作用を有する材料であれば、透明であっても不透明であっても制限なく使用できる。ここでいう触媒作用とは光活性電極上で酸化された電解質が対極上で過電圧を生じることなく還元するように作用するものである。具体的には、白金、ルテニウム、グラファイト、カーボンプラックがこの機能を有する。従って、対極の電解層に接する部分に、これらの成分のいずれかあるいは複数が存在することが必要である。対極の例を挙げると、炭素繊維、カーボンプラック、  
10 グラファイトをポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーポリフッ化プロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーポリフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化エチレン、スチレンーブタジエンゴム等で練り合わせた後にシート状に成形したもの、あるいは、ルテニウムメッシュ、  
15 白金板、白金繊維、白金を表面に担持した電極などがある。これらの作製に用いる手法としては、混合法、蒸着法、電気化学的手法、反応化学的手法等一般に用いられる方法が挙げられる。

電解層に用いる電解液としては、通常の色素増感型太陽電池に使用可能なものであれば特に制限はない。具体的には、ヨウ化テトラ  
20 ブチルアンモニウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化メチルエチルイミダゾリウム、ヨウ化メチルプロピルイミダゾリウムおよびヨウ素を非プロトン性極性溶媒、例えば、アセトニトリル、エチレンカーボネート、メトキシプロピオニトリル、プロピレンカーボネートに溶解したものが挙げられる。

25

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態としての色素増感型太陽電池の実施例を示すが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

<光起電力の測定方法>

作製した色素増感型太陽電池に、光源としてキセノンランプ（山下電装製，SEL033，150Wキセノンランプ使用）を使用し、50 mW/cm<sup>2</sup>（光量はインターナショナルライト社製IL1400Aを用いて定量した。）の光を照射した。この時の最大起電力をポテンショスタット（北斗電工製、HAB151）を使用して測定した。

10 実施例 1：

酸化チタン（P25，日本アエロジル製，気相法酸化チタン，D<sub>50</sub>=3.1 μm，分布定数 n=1.4）100 g、ポリN-ビニルアセトアミド（昭和電工製，VIAC GE-191）0.5 g、水400 gを乳鉢を用いて分散させて金属酸化物分散液を得た。これをドクターブレード法（40ミクロンアプリータを使用）でガラス電極（日本板硝子製，フッ素ドーパ酸化スズ膜付きガラス，CS-4S230）上に塗布後、室内に2時間放置して、膜厚6ミクロンの光活性電極を得た。次にこれをルテニウム錯体色素（小島化学製，RuL<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>）のエタノール溶液に3時間浸して色素電極を得た。色素電極は、その金属酸化物膜の大きさが5×5 mmとなるように、余分な金属酸化物膜をカッターナイフを用いて削り取った。一方、前記と同じ別のガラス電極上にスパッタリング装置で厚さ0.1 μmの白金を担持した対極と、前記色素電極とをそれぞれの活性面が内側にくるように重ねあわせ、ガラス電極の側面をエポキシ樹脂（コニシ（株）製，ボンドクイック5）で封止した。電解層の厚さ（約40 μm）は2枚の電極の両端にテープ状のスペーサーを挟むことで調整した。次にあらかじめ

ガラス電極にあけておいた微小孔より 2 枚の電極の隙間に電解液（0.5m o 1 / L ヨウ化リチウム，0.05m o 1 / L ヨウ素のアセトニトリル溶液）を注入して色素増感型太陽電池を得た。注入口は側面と同様にエポキシ樹脂で封止した。この太陽電池の光起電力は、3.4mW / c m<sup>2</sup>であった。

#### 実施例 2 :

実施例 1 の金属酸化物分散液においてポリ N-ビニルアセトアミドに代えて N-ビニルアセトアミド-アクリル酸ソーダ共重合体（昭和電工製，VIAC GE-195）0.1 g を配合したものを用いて、実施例 1 と同様の方法で色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池の光起電力は 3.3mW / c m<sup>2</sup>であった。

#### 実施例 3 :

実施例 1 の金属酸化物分散液においてポリ N-ビニルアセトアミドに代えてポリテトラフルオロエチレン（ダイキン工業製，F-104）1 g および溶剤の水に代えてメチルセロソルブ 400 g を配合したものを用いて、実施例 1 と同様の方法で色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池の光起電力は 2.8mW / c m<sup>2</sup>であった。

#### 比較例 1 :

実施例 1 の金属酸化物分散液でポリ N-ビニルアセトアミドを添加しなかったものを用いて、実施例 1 と同様の方法で色素増感型太陽電池を作製した。但し、この場合、金属酸化物膜が脆弱だったために、太陽電池が完成するまでの工程で、金属酸化物膜の一部がガラス電極上から剥離したが、一部剥離した状態で太陽電池とした。

この太陽電池の光起電力は $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。

#### 比較例 2 :

比較例 1 の金属酸化物分散液を、実施例 1 と同様の方法でガラス  
5 電極上に塗布した。次に、これを  $470^\circ\text{C}$  の空気中に 1 時間放置し  
て光活性電極を得た。以降、実施例 1 と同様の方法で色素増感型太  
陽電池を作製した。この太陽電池の光起電力は $3.8\text{mW}/\text{cm}^2$ であっ  
た。

#### 10 実施例 1 ～ 3 と比較例 1 ～ 2 の比較

結着剤を含有する金属酸化物分散液を使用した実施例 1 ～ 3 では、  
膜を高温処理しなくても機械的に安定な金属酸化物膜が得られたの  
に対して、比較例 1 では、金属酸化物膜は脆弱で実用に適さないこ  
とがわかった。また、実施例 1 ～ 3 の色素増感型太陽電池は、従来  
15 の高温処理で得られた比較例 2 の電池に近い性能を有することが確  
認された。

#### 実施例 4 :

実施例 1 と同様にして作製した光活性電極を、塩化チタンの $0.2\text{m}$   
20  $\text{o} / \text{L}$  エタノール溶液に 1 分間浸した後に、 $140^\circ\text{C}$  の空気中に  
5 分間放置する処理を行った。以降、実施例 1 と同様の方法で色素  
増感型太陽電池を作製した。この太陽電池の光起電力は $3.6\text{mW}/\text{cm}^2$ であっ  
た。

#### 25 実施例 1 と実施例 4 との比較

光活性電極を、その金属酸化物膜を構成する金属酸化物（酸化チ

タン) のハロゲン化物 (塩化チタン) の溶液に浸した後に熱処理した実施例 4 では、そのような処理をしない実施例 1 に比べて光起電力が向上することが明らかである。

5 実施例 5 :

実施例 1 で使用した金属酸化物分散液を、スプレー (文房堂製エアブラシ, ノズル径 0.2mm, 空気圧 2 kg / cm<sup>2</sup>) を用いてガラス電極 (日本板硝子製, フッ素ドーパ酸化スズ膜付きガラス, CS-4S 230) 上に塗布した。この時、塗布しながら同時にヘアドライヤー  
10 を用いてガラス電極に温風を吹き付けた。これによって、膜厚 6 ミクロンの光活性電極を得た。以降、実施例 1 と同様の方法で色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池の光起電力は 3.8mW / cm<sup>2</sup> であった。

金属酸化物膜をスプレー法で作製した実施例 5 では、性能の向上  
15 が認められた。これは、金属酸化物膜が多孔質になったことによると考えられる。

実施例 6 :

実施例 1 と同様の方法で、ガラス電極に代えて透明樹脂電極 (中  
20 井工業製, Q-3R-IIX, インジウム酸化スズ膜を表面に有するポリエチレンテレフタレート板) を用いて色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池の光起電力は、2.9mW / cm<sup>2</sup> であった。

比較例 3 :

25 比較例 1 と同様の方法で、ガラス電極に代えて透明樹脂電極 (中井工業製, Q-3R-IIX, インジウム酸化スズ膜を表面に有するポリエ

チレンテレフタレート板)を用いて色素増感型太陽電池を作製を試みたが、光活性電極に増感色素を担持する操作において、金属酸化物膜がすべて剥離してしまい色素増感型太陽電池は作製できなかった。

5

#### 実施例 1、6 及び比較例 3 の比較

実施例 1 の方法において電極基材を樹脂とした実施例 6 の電池は実施例 1 と同等の性能が得られた。従って、この手法によりフレキシブルな電池が作製できることが確認された。一方、比較例 3 では、  
10 従来法で樹脂を用いた電池の作製をころみたが、金属酸化物の機械強度が保たれず、電池の作製はできなかった。

#### 実施例 7 :

実施例 1 において、光活性電極を空気雰囲気中で  $120^{\circ}\text{C}$  に加熱したホットプレート上で 10 分間熱処理した直後に、ルテニウム錯体色素の増感色素担持を行うことで、色素電極を作製し、実施例 1 と同様の方法で色素増感型太陽電池を得た。この太陽電池の光起電力は、 $3.6\text{mW}/\text{cm}^2$ であった

実施例 1 の方法において光活性増感色素担持を行う前に、光活性  
20 電極上に吸着する水分を取り除いた実施例 7 では、実施例 1 と比較して性能の向上が見られた。

#### 実施例 8 :

ガス状四塩化チタン  $8.3\text{Nm}^3/\text{時間}$  と窒素  $6\text{Nm}^3/\text{時間}$  とを混合  
25 してなる四塩化チタンを含有するガスを  $800^{\circ}\text{C}$  に、酸素  $2\text{Nm}^3/\text{時間}$  と水蒸気  $15\text{Nm}^3/\text{時間}$  とを混合してなる酸化性ガスを  $900$

℃にそれぞれ予熱し、同軸平行流ノズルを用いて、それぞれ流速 50 m/秒、35 m/秒で反応管に導入した。ただし、同軸平行流ノズルの内管径は20 mmとし、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入した。

- 5 反応管の内径は100 mmであり、反応温度1200℃における管内流速は計算値で8 m/秒であった。反応管内の高温滞留時間が0.2秒以下となるように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフィルターを用いて超微粒子粉末を捕集した。

- 得られた超微粒子酸化チタンは、BET比表面積が48 m<sup>2</sup>/gであった。また、得られた超微粒子酸化チタンについて、レーザー回折式粒度分布測定法により測定した粒度分布における90%累積重量粒度分布径D<sub>90</sub>は1.4 μmであり、本粒度分布の測定値を使用して求めたロジン・ラムラー式におけるn値は2.1であった。

- 実施例1の金属酸化物分散液において、酸化チタンをP25に代  
15 えて上記酸化チタンを用いて、実施例5の方法で色素増感型太陽電池を作製した。光活性電極の膜厚は6ミクロンであった。この太陽電池の光起電力は4.1 mW/cm<sup>2</sup>であった。

比較例4：

- 20 0.1規定硝酸水溶液50 g中にテトライソプロポキシチタン10 gを攪拌しながら滴下した。これを80℃に12時間、続いて水30 gを添加し、続いて200℃で12時間（オートクレーブ使用）処理したものを、ロータリーエバポレータを使用して全量が15 gになるまで濃縮した。この時生成した酸化チタン微粒子は、BET比  
25 表面積が65 m<sup>2</sup>/gであることを確認した。さらに、この酸化チタンの熱分析重量変化を測定したところ、250℃付近に10%の質

量減を確認した。次に、この溶液にポリ N-ビニルアセトアミド（昭和電工製，VIAC GE-191）0.4 g を添加し、超音波攪拌して金属酸化物分散液を得た。これを用いて、実施例 5 の方法で色素増感型太陽電池を作製した。光活性電極の膜厚は 5 ミクロンであった。この

5 太陽電池の光起電力は  $2.1 \text{ mW} / \text{cm}^2$  であった。

#### 実施例 5、8 及び比較例 4 の比較

気相法で製造された酸化チタンを使用した実施例 8 の電池では、実施例 5 の電池よりも光起電力が向上した。また、比較例 4 では性能が低下したが、これは酸化チタン表面にイソプロピル基が吸着した状態であるために、酸化チタン粒子間での電子の移動が妨げられたためと考えられる。このように、チタン表面に有機物が吸着していない気相法で製造された酸化チタンを用いることにより性能が向上する。

15

#### 実施例 9：

実施例 8 の金属酸化物分散液において、気相法で作製した酸化チタンに対して、比表面積  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  の酸化チタン（石原産業製，ST-01（液相法で合成後、乾燥された酸化チタン粉末））を 10 質量

20 % を添加したものをを用いて、実施例 5 の方法で色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池の光起電力は  $4.3 \text{ mW} / \text{cm}^2$  であった。

気相法で作製した酸化チタンと比表面積  $100 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$  に相当する酸化チタンを併用した実施例 9 では、実施例 8 より性能が向上した。

25

産業上の利用可能性



本発明によれば、従来の色素増感型太陽電池の製造工程で行われる高温での熱処理ではその性能を維持できない材料を色素増感型太陽電池に使用することが可能となり、軽量、フレキシブル、かつ安価な色素増感型太陽電池を得ることができる。

## 請求の範囲

1. 金属酸化物微粒子、結着剤および溶剤を含有することを特徴とする色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

5

2. 結着剤が高分子化合物である請求項 1 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

3. 前記高分子化合物が、水酸基またはアミノ基を有さない高分子化合物である請求項 2 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

4. 前記高分子化合物が、N-ビニルアセトアミドあるいはアクリルアミドをモノマー単位として含む高分子化合物である請求項 2 または 3 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

5. 前記高分子化合物が、フッ素原子を含む高分子化合物であることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

20

6. 前記高分子化合物が、ポリN-ビニルアセトアミド、ポリアクリルアミド、N-ビニルアセトアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体、アクリルアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体およびポリテトラフルオロエチレンから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 4 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

25

7. 前記金属酸化物微粒子が、酸化チタンを含有する請求項 1 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

5 8. 前記酸化チタンが、粉末状態で 200℃以上の温度で熱処理したものである請求項 7 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

9. 前記酸化チタンの B E T 比表面積が、 $10 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$  である請求項 7 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

10 10. 前記酸化チタンの B E T 比表面積が、 $20 \sim 75 \text{ m}^2/\text{g}$  である請求項 9 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

15 11. 前記酸化チタンの 90%累積重量粒度分布径  $D_{90}$  が  $2.2 \mu\text{m}$  以下である請求項 8 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

12. 前記酸化チタンの下記ロジン・ラムラー式：

20 
$$R = 100 \exp \{ - (D/D_e)^n \}$$

(式中、 $D$  は粒径を表し、 $R$  は  $D$  (粒径) より大きな粒子の全粒子に対する質量百分率であり、 $D_e$  は粒度特性数であり、 $n$  は分布定数である。) による分布定数  $n$  が 1.7 以上である請求項 8 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

25

13. 前記酸化チタンが、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化

する気相法で製造されたものを含有する請求項 7 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液。

1 4. 前記酸化チタンが、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化  
5 することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チ  
タンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ 500℃以上に予熱し、  
それぞれ流速 10 m/秒以上で反応管に供給することにより反応さ  
せて得られる酸化チタンを含有する請求項 1 3 記載の色素増感型太  
陽電池用金属酸化物分散液。

10

1 5. 前記酸化チタンが、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化  
することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チ  
タンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ 500℃以上に予熱し、  
それぞれ流速 10 m/秒以上で反応管に供給し、該反応管内の温度  
15 が 600℃を越える高温条件で 3 秒以下の時間、前記四塩化チタ  
ン含有するガス及び酸化性ガスを滞留させて反応させて得られる  
酸化チタンを含有することを特徴とする請求項 1 4 記載の色素増感  
型太陽電池用金属酸化物分散液。

20 1 6. 請求項 9 における酸化チタン（酸化チタン A）に加えて、  
さらに、BET 比表面積が 100～500 m<sup>2</sup>/g の酸化チタン（酸  
化チタン B）を含有する請求項 9 記載の色素増感型太陽電池用金属  
酸化物分散液。

25 1 7. 前記酸化チタン A と酸化チタン B の質量比率（B/A）が 0.  
01～0.5 である請求項 1 6 記載の色素増感型太陽電池用金属酸化物分

散液。

18. シート状電極上に請求項1乃至17のいずれか記載の金属  
酸化物分散液を塗布した後に、溶剤を蒸発させてシート状電極上に  
5 金属酸化膜を形成することを特徴とする色素増感型太陽電池用光活  
性電極の製造方法。

19. 噴霧装置を用いてシート状電極上に金属酸化物分散液を塗  
布する請求項18記載の色素増感型太陽電池用光活性電極の製造方  
10 法。

20. シート状電極上に金属酸化膜を有する請求項18または1  
9記載の光活性電極を、前記金属酸化物膜を構成する金属のハロゲ  
ン化物、アルコキシ化物、およびカルボキシ化物の少なくとも1種  
15 を含む溶液に浸した後に80～200℃の温度で熱処理することを  
特徴とする色素増感型太陽電池用光活性電極の製造方法。

21. シート状電極上に金属酸化膜を有する請求項18または1  
9に記載の光活性電極を100℃～200℃の温度で熱処理するこ  
20 とを特徴とする色素増感型太陽電池用光活性電極の製造方法。

22. 請求項18乃至21のいずれか記載の製造方法により製造  
された色素増感型太陽電池用光活性電極。

23. 透明基材と透明導電層からなるシート状電極上に、結着剤  
と金属酸化物微粒子を含む金属酸化物膜を有することを特徴とする

色素増感型太陽電池用光活性電極。

24. 結着剤が、高分子化合物である請求項23記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

5

25. 前記高分子化合物が、水酸基またはアミノ基を有さない高分子化合物である請求項24記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

10 26. 前記高分子化合物が、N-ビニルアセトアミドあるいはアクリルアミドをモノマー単位として含む高分子化合物である請求項25記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

15 27. 前記高分子化合物が、フッ素原子を含む高分子化合物である請求項25記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

20 28. 前記高分子化合物が、ポリN-ビニルアセトアミド、ポリアクリルアミド、N-ビニルアセトアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体、アクリルアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体およびポリテトラフルオロエチレンから選ばれる少なくとも1種である請求項26記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

25 29. 前記金属酸化物微粒子が、酸化チタンを含有する請求項23記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

30. 前記酸化チタンが、粉末状態で200℃以上で熱処理した

ものである請求項 29 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

31. 前記酸化チタンの BET 比表面積が、 $10 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$  である請求項 29 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

5

32. 前記酸化チタンの BET 比表面積が、 $20 \sim 75 \text{ m}^2/\text{g}$  である請求項 31 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

33. 前記酸化チタンの 90% 累積重量粒度分布径  $D_{90}$  が、 $2.2 \mu\text{m}$  以下である請求項 30 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

10

34. 前記酸化チタンの下記ロジン・ラムラー式：

$$R = 100 \exp \{ - (D/D_e)^n \}$$

(式中、 $D$  は粒径を表し、 $R$  は  $D$  (粒径) より大きな粒子の全粒子  
15 に対する質量百分率であり、 $D_e$  は粒度特性数であり、 $n$  は分布定  
数である。) による分布定数  $n$  が 1.7 以上である請求項 30 記載  
の色素増感型太陽電池用光活性電極。

35. 前記酸化チタンが、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化  
20 する気相法で製造されたものを含有する請求項 29 記載の色素増感  
型太陽電池用光活性電極。

36. 前記酸化チタンが、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化  
することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタ  
25 ンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ  $500^\circ\text{C}$  以上に予熱し、  
それぞれ流速  $10 \text{ m}/\text{秒}$  以上で反応管に供給することにより反応さ

せて得られる酸化チタンを含有する請求項 3 5 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

3 7. 前記酸化チタンが、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化  
5 することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ 5 0 0 °C 以上に予熱し、それぞれ流速 1 0 m / 秒以上で反応管に供給し、該反応管内の温度が 6 0 0 °C を越える高温条件で 3 秒以下の時間、前記四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスを滞留させて反応させて得られる  
10 酸化チタンを含有することを特徴とする請求項 3 6 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

3 8. 請求項 3 1 における酸化チタン（酸化チタン A）に加えて、さらに、B E T 比表面積が 1 0 0 ~ 5 0 0 m<sup>2</sup> / g の酸化チタン（酸化チタン B）を含有する請求項 3 1 記載の色素増感型太陽電池用光  
15 活性電極。

3 9. 前記酸化チタン A と酸化チタン B の質量比率（B / A）が 0.01 ~ 0.5 である請求項 3 8 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

20

4 0. 前記透明基材が、太陽光に対して透過性を有する高分子化合物からなる請求項 2 3 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。

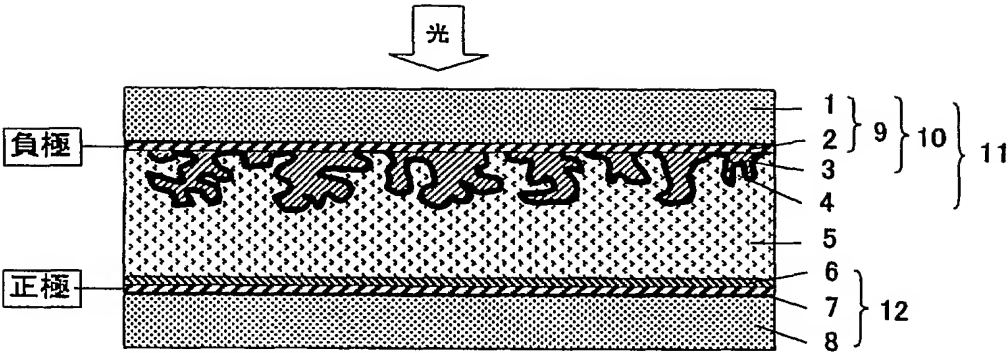
4 1. 前記太陽光に対して透過性を有する高分子化合物が、ポリエステル、ポリオレフィン、およびポリアミドから選ばれるいずれ  
25 か 1 種である請求項 4 0 記載の色素増感型太陽電池用光活性電極。



4 2 . 請求項 2 3 乃至 4 1 のいずれか記載の光活性電極上の金属  
酸化物表面に増感色素を担持して得られる色素電極の金属酸化物膜  
面側と、触媒作用と導電性とを有する対極の電気伝導性を有する面  
5 を対向させ、前記色素電極と対極の間に電解液を充填した構造から  
なることを特徴とする色素増感型太陽電池。

4 3 . 請求項 2 2 記載の光活性電極を用いた色素増感型太陽電池。

図 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01473

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M14/00, H01L31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M14/00, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2001-357899 A (Kabushiki Kaisha Hayashibara Seibutsu Kagaku Kenkyujo), 26 December, 2001 (26.12.01), Claims 1 to 20; particularly Claim 13; Par. Nos. [0010], [0024], [0025] (Family: none)	1
X	JP 11-283682 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 15 October, 1999 (15.10.99), Claims 1, 2; Par. Nos. [0006], [0008], [0011] to [0013] (Family: none)	1
X	JP 2000-113913 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 21 April, 2000 (21.04.00), Claims 1, 2; Par. Nos. [0006], [0008], [0009], [0011], [0012] (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
13 May, 2002 (13.05.02)Date of mailing of the international search report  
28 May, 2002 (28.05.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01473

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-93118 A (Industrial Technology Research Institute), 10 April, 1998 (10.04.98), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0005], [0010], [0011] (Family: none)	1
X	JP 2000-100482 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 April, 2000 (07.04.00), Par. Nos. [0028] to [0030], [0046] to [0052] (Family: none)	1
X	JP 2001-43907 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 16 February, 2001 (16.02.01), Claims 1 to 11; Par. Nos. [0016], [0017], [0027] to [0045], [0055] to [0057] (Family: none)	1
X	JP 2000-228234 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 August, 2000 (15.08.00), Par. Nos. [0008], [0014] to [0034] (Family: none)	1
X	JP 2000-235874 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 August, 2000 (29.08.00), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0003] to [0013] (Family: none)	1
X	JP 2000-251957 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 September, 2000 (14.09.00), Par. Nos. [0055] to [0064] (Family: none)	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01473

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1

**Remark on Protest** ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/01473

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

In order that a group of inventions of claims satisfy the requirement of unity of invention, there must exist a special technical feature so linking the group of inventions as to form a single general inventive concept. The inventions of claims 1-43 are linked only by the subject matter "a member for a dye-sensitized solar cell which contains metal oxide fine particles and a binder" (substantially an electrode fabricated by using a dispersion for fabricating an electrode and this dispersion, which is not restricted).

This subject matter is disclosed in prior art documents such as JP 11-283682 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.) 1999.10.15, JP 10-93118 (Industrial Technological Institute) 1998.04.10, JP 2000-100482 A (Matsushita Electric Industry Co. Ltd.) 2000.04.07, JP 2001-43907 A (Catalyst Chemical Industry Co., Ltd.) 2001.02.16, JP 2000-228234 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 2000.08.15, JP 2000-235874 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 2000.08.29, JP 2000-251957 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 2000.09.14, and therefore cannot be a special technical feature.

Thus, there exists among the group of the inventions in claims 1-43 no special technical feature so linking to form a general inventive concept. Therefore, it appears that the group of the inventions of claims 1-43 do not satisfy the requirements of unity of invention.

The number of groups of inventions, i.e., the number of inventions so linked as to form a general inventive concept of the claims of this International Application will be examined.

The group of inventions in independent claim 1 will be examined. Claim 1 and the dependent claims referring to claim 1 are linked only in the subject matter "a metal oxide dispersion for a dye-sensitized solar cell characterized by containing metal oxide fine particles, a binder, and a solvent.". This subject matter is disclosed in above-cited prior-art documents and therefore cannot be a special technical feature so linking the group of inventions as to form a single general inventive concept. Further, the inventions of claims 2, 7 directly referring to claim 1 are disclosed in the above-mentioned prior-art documents and therefore cannot be a special technical feature.

The followings are claims which involve the technical features described in the above-mentioned prior-art documents:

Claims 1, 2, 7, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 29, 30, 40, 41, 42, 43

The technical feature described in each of the above-mentioned claims cannot be a special technical feature so linking any of the other claims referring to each claim as to form a single general inventive concept. The examination of the inventions of the claims of this international application shows that 59 inventions of the inventions disclosed in the above-mentioned prior-art documents and the inventions linked by special technical features (A-H)

(Claims 5, 18, and their dependent claims 20, 21, 22 and their dependent claim 42 refer to a plurality of claims, and therefore claims to be referred to will be examined separately. For example, claim 5 can be divided into two claims: one directly referring to claim 2, and the other referring to claim 3. Claim 18 is divided into claims referring to any of claims 1-17 provided that claim 5 is divided. Claim 22 is divided into claims referring to the claims to which claim 18 is divided and to their dependent claims.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

The following is a schematic list showing the divisions of claims. Inventions described in the above-mentioned prior-art documents and involving no other special technical features are defined as "publicly known art", and inventions linked by special technical features are marked with symbols "A" - "H" as common ones. A numerical suffix next to "A" - "H" simply means the sequence of a group of inventions. The relationships of direct reference of claims other than those that is difficult to understand are represented by symbol ".".

Claim 1...Publicly known art 1  
 .Claim 2...Publicly known art 2  
 ..Claims 3, 4, 6...A3  
 ...Claim 5...B4  
 ....Claim 5 referring to claim 3...A3  
 .Claim 7...Publicly known art 5  
 ..Claims 8, 11, 12...C6  
 ..Claims 9, 10, 16, 17...D7  
 ..claim 13, 14, 15...E8  
 .Claim 18...Publicly known art 9  
 ...Claim 18 referring to claim 2...Publicly known art 11  
 ...Claim 18 referring to claims 3, 4, 6...A3  
 ...Claim 18 referring to claim 5...B4  
 ....Claim 18 referring to claim 5 referring to claim 3...A3  
 ..Claim 18 referring to claim 7...Publicly known art 11  
 ..Claim 18 referring to claims 8, 11, 12...C6  
 ...Claim 18 referring to claims 9, 10, 16, 17...D7  
 ...Claim 18 referring to claims 13, 14, 15...E8  
 ..Claim 19...Publicly known art 12  
 ...Claim 19 referring to claim 18 referring to claim 2...Publicly known art 13  
 ....Claim 19 referring to claim 18 referring to claims 3, 4, 6...A3  
 ....Claim 19 referring to claim 18 referring to claim 5...B4  
 .....Claim 19 referring to claim 18 referring to claim 5 referring to claim 3...A3  
 ...Claim 19 referring to claim 18 referring to claim 7...Publicly known art 14  
 ....Claim 19 referring to claim 18 referring to claims 8, 11, 12...C6  
 ....Claim 19 referring to claim 18 referring to claims 9, 10, 16, 17...D7  
 ....Claim 19 referring to claim 18 referring to claims 13, 14, 15...E8  
 ..Claim 20 directly referring to claim 18...F15  
 ...Claim 20 referring to claim 18 referring to claim 2...F15  
 ....Claim 20 referring to claim 18 referring to claims 3, 4, 6 ...A  
 3, F15  
 ....Claim 20 referring to claim 18 referring to claim 5...B4, F15  
 .....Claim 20 referring to claim 18 referring to claim 5 referring to claim 3...A3, F15

## International application No.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01473

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

....Claim 22 referring to claim 18 referring to claim 7...Publicly known art 24

....Claim 22 referring to claim 18 referring to claims 8, 11, 12...C6

....Claim 22 referring to claim 18 referring to claims 9, 10, 16, 17...D7

....Claim 22 referring to claim 18 referring to claims 13, 14, 15...E8

...Claim 22 directly referring to claim 19...Publicly known art 25

....Claim 22 referring to claim 19 referring to claims 18 referring to claim 2...Publicly known art 26

.....Claim 22 referring to claim 19 referring to claim 18 referring to claims 3, 4, 6...A3

.....Claim 22 referring to claim 19 referring to claim 18 referring to claim 5...B4

.....Claim 22 referring to claim 19 referring to claim 18 referring to claim 5 referring to claim 3...A3

....Claim 22 referring to claim 19 referring to claim 18 referring to claim 7...Publicly known art 27

.....Claim 22 referring to claim 19 referring to claim 18 referring to claims 8, 11, 12...C6

.....Claim 22 referring to claim 19 referring to claim 18 referring to claims 9, 10, 16, 17...D7

.....Claim 22 referring to claim 19 referring to claim 18 referring to claims 13, 14, 15...E8

...Claim 22 referring to claim 20 directly referring to claim 18...F15

....Claim 22 referring to claim 20 referring to claim 18 referring to claim 2...F15

.....Claim 22 referring to claim 20 referring to claim 18 referring to claims 3, 4, 6...A3, F15

.....Claim 22 referring to Claim 20 referring to claim 18 referring to claim 5...B4, F15

.....Claim 22 referring to claim 18 referring to claim 5 referring to claim 3...A3, F15

....Claim 22 referring to claim 20 referring to claim 18 referring to claim 7 ...F15

.....Claim 22 referring to claim 20 referring to claim 18 referring to claims 8, 11, 12...C6, F15

.....Claim 22 referring to claim 20 referring to claim 18 referring to claims 9, 10, 16, 17...D7, F15

.....Claim 22 referring to claim 20 referring to claim 18 referring to 13, 14, 15...E8, F15

..Claim 22 referring to claim 20 directly referring to claim 19...F15

.....Claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19 referring to claim 2...F15

.....Claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19 referring to claims 3, 4, 6...A3, F15

.....Claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19 referring to claim 5...B4, F15

.....Claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19 referring to claim 5 referring to claim 3...A3, F15

.....Claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19 referring to claim 7 ...F15

.....Claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19 referring to claims 8, 11, 12...C6, F15

.....Claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19 referring to claims 9, 10, 16, 17...D7, F15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01473

## Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

....Claim 43 referring to claim 22 referring to claims 19...Publicly known art 37  
 .....Claim to 43 referring to claim 22 referring to claim 19 referring to claims 18 referring to claim 2...Publicly known art 38  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 19 referring to claim 18 referring to claims 3, 4, 6...A3  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 19 referring to claim 18 referring to claim 5...B4  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 19 referring to claim 18 referring to claim 5 referring to claim 3...A3  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 19 referring to claim 18 referring to claim 7...Publicly known art 39  
 ....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 19 referring to claim 18 referring to claims 8, 11, 12...C6  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 19 referring to claim 18 referring to claims 9, 10, 16, 17...D7  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 19 referring to claim 18 referring to 13, 14, 15...E8  
 ....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 directly referring to claim 18...F15  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 18 referring to claim 2...F15  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 18 referring to claims 3, 4, 5...A3, F15  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 18 referring to claim 5...B4, F15  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 18 referring to claim 5 referring to claim 3...A3, F15  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 18 referring to claim 7...F15  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 18 referring to claims 8, 11, 12...C6, F15  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 18 referring to claims 9, 10, 16, 17...D7, F15  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 18 referring to claims 13, 14, 15...E8, F15  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19...F15  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19 referring to claim 2...F15  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19 referring to claims 3, 4, 6...A3, F15  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19 referring to claim 5...B4, F15  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19 referring to claim 5 referring to claim 3...A3, F15  
 .....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19 referring to claim 7 ...F5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01473

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

.....Claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19 referring  
to claims 13, 14, 15...E8, F15  
...Claim 22 referring to claim 21 directly referring to claim  
18...Publicly known art 28  
....Claim 22 referring to claim 21 referring to claims 18 referring  
to claim 2...Publicly known art 29  
.....Claim 22 referring to claim 21 referring to claim 18 referring  
to claims 3, 4, 6...A3  
.....Claim 22 referring to claim 21 referring to claim 18 referring  
to claim 5...B4  
.....Claim 22 referring to claim 21 referring to claim 18 referring  
to claim 5 referring to claim 3...A3  
....Claim 22 referring to claim 21 referring to claim 18 referring  
to claim 7...Publicly known art 30  
.....Claim 22 referring to claim 21 referring to claim 18 referring  
to claims 8, 11, 12...C6  
.....Claim 22 referring to claim 21 referring to claim 18 referring  
to claims 9, 10, 16, 17...D7  
.....Claim 22 referring to claim 21 referring to claim 18 referring  
to claims 13, 14, 15...E8  
...Claim 22 referring to claim 21 directly referring to claim  
19...Publicly known art 31  
.....Claim 22 referring to claim 21 referring to claims 19 referring  
to claim 2...Publicly known art 32  
.....Claim 22 referring to claim 21 referring to claim 19 referring  
to claims 3, 4, 6...A3  
.....Claim 22 referring to claim 21 referring to claim 19 referring  
to claim 5...B4  
.....Claim 22 referring to claim 21 referring to claim 19 referring  
to claim 5 referring to claim 3...A3  
.....Claim 22 referring to claim 21 referring to claim 19 referring  
to claim 7...Publicly known art 33  
.....Claim 22 referring to claim 21 referring to claim 19 referring  
to claims 8, 11, 12...C6  
.....Claim 22 referring to claim 21 referring to claim 19 referring  
to claims 9, 10, 16, 17...D7  
.....Claim 22 referring to claim 21 referring to claim 19 referring  
to claims 13, 14, 15...E8  
...Claim 22 referring to claim 21 referring to claim 18 referring  
to claims 3, 4, 6...A3  
....Claim 43 referring to claim 22 directly referring to claim  
18...Publicly known art 34  
.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claims 18 referring  
to claim 2...Publicly known art 35  
.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 18 referring  
to claims 3, 4, 6...A3  
.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 18 referring  
to claim 5...B4  
.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 18 referring  
to claim 5 referring to claim 3...A3  
....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 18 referring  
to claim 7...Publicly known art 36  
.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 18 referring  
to claims 8, 11, 12...C6  
.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 18 referring  
to claims 9, 10, 16, 17...D7  
.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 18 referring  
to claims 13, 14, 15...E8

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/01473

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19 referring to claims 8, 11, 12...C6, F15

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19 referring to claims 9, 10, 16, 17...D7, F15

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 20 referring to claim 19 referring to claims 13, 14, 15...E8, F15

....Claim 43 referring to claim 22 directly referring to claim 21 referring to claim 18...Publicly known art 40

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claims 21 referring to claim 18 referring to claim 2...Publicly known art 41

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 21 referring to claim 18 referring to claims 3, 4, 6...A3

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 21 referring to claim 18 referring to claim 5...B4

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 21 referring to claim 18 referring to claim 5 referring to claim 3...A3

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 21 referring to claim 18 referring to claim 7...Publicly known art 42

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 21 referring to claim 18 referring to claims 8, 11, 12...C6

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 21 referring to claim 18 referring to claims 9, 10, 16, 17...D7

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 21 referring to claim 18 referring to 13, 14, 15...E8

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claims 21 directly referring to claim 19 claim 2...Publicly known art 43

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claims 21 referring to claim 19 referring to claim 2...Publicly known art 44

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 21 referring to claim 19 referring to claims 3, 4, 6...A3

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 21 referring to claim 19 referring to claim 5...B4

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 21 referring to claim 19 referring to claim 5 referring to claim 3...A3

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 21 referring to claim 19 referring to claim 7...Publicly known art 45

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 21 referring to claim 19 referring to claims 8, 11, 12...C6

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 21 referring to claim 19 referring to claims 9, 10, 16, 17...D7

.....Claim 43 referring to claim 22 referring to claim 21 referring to claim 19 referring to 13, 14, 15...E8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01473

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

Claim 23...Publicly known art 46  
.Claim 24...Publicly known art 47  
..Claims 25, 26, 27, 28...A1  
..Claim 29...Publicly known art 48  
...Claim 30...Publicly known art 49  
....Claim 33...G50  
....Claim 34...H51  
...Claims 31, 32, 38, 39...D7  
...Claims 35, 36, 37...E8  
.Claim 40...Publicly known art 52  
.Claim 41...Publicly known art 53  
.Claim 42...Publicly known art 54  
..Claim 42 referring to claim 24...Publicly known 55  
...Claim 42 referring to Claims 25, 26, 27, 28...A1  
...Claim 42 referring to Claim 29...Publicly known art 56  
....Claim 42 referring to claim 30...Publicly known art 57  
.....Claim 42 referring to claim 33...G50  
.....Claim 42 referring to claim 34...H51  
....Claims 42 referring to claims 31, 32, 38, 39...D7  
....Claims 42 referring to claims 35, 36, 37...E8  
..Claim 42 referring to claim 40...Publicly known art 58  
...Claim 42 referring to claim 41...Publicly known art 59

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> H01M 14/00, H01L 31/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> H01M 14/00, H01L 31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2001-357899 A (株式会社林原生物化学研究所) 2001. 12. 26 請求項1-20 (特に請求項13等)、段落0010, 0024, 0025など (ファミリーなし)	1
X	JP 11-283682 A (住友大阪セメント株式会社) 1999. 10. 15 請求項1, 2、段落0006, 0008, 0009, 0011-0013など (ファミリーなし)	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 05. 02

国際調査報告の発送日

28.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-113913 A (住友大阪セメント株式会社) 2000. 04. 21 請求項1, 2、段落0006, 0008, 0009, 0011, 0012など (ファミリーなし)	1
X	JP 10-93118 A (工業技術院) 1998. 04. 10 請求項1-4、段落0005, 0010, 0011など (ファミリーなし)	1
X	JP 2000-100482 A (松下電器産業株式会社) 2000. 04. 07 段落0028-0030, 0046-0052など (ファミリーなし)	1
X	JP 2001-43907 A (触媒化成工業株式会社) 2001. 02. 16 請求項1-11、段落0016, 0017, 0027-0045, 0055-0057など (ファミリーなし)	1
X	JP 2000-228234 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 08. 15 段落0008, 0014-0034など (ファミリーなし)	1
X	JP 2000-235874 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 08. 29 請求項1-4、段落0003-0013など (ファミリーなし)	1
X	JP 2000-251957 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 09. 14 段落0055-0064など (ファミリーなし)	1

## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

## 別紙参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。



## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるため、特別の技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲第1項―第43項に記載されている一群の発明は、「色素増感型太陽電池用の部材であって金属酸化物微粒子、結着剤を含有する」（実質的には電極作成用の分散液および当該分散液を用いて作成した電極であるといえるが、そのことすらも限定されているものではない）という事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、この事項は先行技術文献、例えばJP 11-283682 A（住友大阪セメント株式会社）1999.10.15やJP 10-93118 A（工業技術院）1998.04.10、JP 2000-100482 A（松下電器産業株式会社）2000.04.07、JP 2001-43907 A（触媒化成工業株式会社）2001.02.16、JP 2000-228234 A（富士写真フイルム株式会社）2000.08.15、JP 2000-235874 A（富士写真フイルム株式会社）2000.08.29、JP 2000-251957 A（富士写真フイルム株式会社）2000.09.14等に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲第1項―第43項に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのため、請求の範囲第1項―第43項に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の数、すなわち、発明の数につき検討する。

まず、独立請求の範囲第1項に記載されている発明群について検討するに、請求の範囲第1項及び第1項を引用する従属請求の範囲各項は、「金属酸化物微粒子、結着剤および溶剤を含有することを特徴とする色素増感型太陽電池用金属酸化物分散液」という事項で一応連関している。しかしながら、この事項は、先に挙げた先行技術文献群等に記載されているため、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴とはなり得ない。さらに、請求の範囲第1項を直接引用する第2項、第7項に記載されている発明についても、上述の先行技術文献群等に記載されていることから、やはり特別の技術的特徴とはなり得ない。

以下、上述の先行技術文献群等において記載されていると認められる技術的特徴を示している請求の範囲の各項は次の通りである。

第1項、第2項、第7項、第18項、第19項、第21項、第22項、第23項、第24項、第29項、第30項、第40項、第41項、第42項、第43項

上述の請求の範囲各項に記載されている技術的特徴は、各々の請求の範囲各項を引用する他の請求の範囲各項の何れかを、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴とはなり得ない。このことをふまえて、この国際出願の請求の範囲に記載されている発明群を検討すると、以下に示す検討により、上述の先行技術文献等において既に記載されている発明及び、特別の技術的特徴（A―H）により連関していると認められる発明群の、あわせて59個の発明が記載されていることとなる。

（なお、請求の範囲第5項、第18項及びその従属項、第20項、第21項、第22項及びその従属項、第42項は、請求の範囲の複数の項を引用していることから、引用すべき項を各々分けて検討することとなる。例えば、第5項は、第2項を直接引用する第5項と第3項を引用する第5項の2つが存在するものとみなされる。第18項は第5項が分割されている前提で第1項から第17項の何れかに係るものに各々分割され、また第22項はその分割された第18項及びその従属項にさらに区分して各々分割されたものであるとみなされること

に注意しなければならない。)

次に、その分割し検討した簡略表を示す。ここで上述の先行技術文献等に記載されているものであって他に特別の技術的特徴を含まないものは「公知」と、また特別の技術的特徴によりまとめられるものについては記号「A」－「H」により、共通するものとして示しておく。なお「公知」、「A」－「H」の横の添え数字は、発明群の順番を簡便に付したものである。なお項分けにおいて、直接の引用関係等は、その関係が特に分かり難いもの以外はドットをもって省略している。

第1項…公知1

- ・第2項…公知2
- ・第3項、第4項、第6項…A3
- ・第5項…B4
- ・第3項を引用する第5項…A3
- ・第7項…公知5
- ・第8項、第11項、第12項…C6
- ・第9項、第10項、第16項、第17項…D7
- ・第13項、第14項、第15項…E8
- ・第18項…公知9
- ・第2項を引用する第18項…公知11
- ・第3項、第4項、第6項を引用する第18項…A3
- ・第5項を引用する第18項…B4
- ・第3項を引用する第5項を引用する第18項…A3
- ・第7項を引用する第18項…公知11
- ・第8項、第11項、第12項を引用する第18項…C6
- ・第9項、第10項、第16項、第17項を引用する第18項…D7
- ・第13項、第14項、第15項を引用する第18項…E8
- ・第19項…公知12
- ・第2項を引用する第18項を引用する第19項…公知13
- ・第3項、第4項、第6項を引用する第18項を引用する第19項…A3
- ・第5項を引用する第18項を引用する第19項…B4
- ・第3項を引用する第5項を引用する第18項を引用する第19項…A3
- ・第7項を引用する第18項を引用する第19項…公知14
- ・第8項、第11項、第12項を引用する第18項を引用する第19項…C6
- ・第9項、第10項、第16項、第17項を引用する第18項を引用する第19項…D7
- ・第13項、第14項、第15項を引用する第18項を引用する第19項…E8
- ・第18項を直接引用する第20項…F15
- ・第2項を引用する第18項を引用する第20項…F15
- ・第3項、第4項、第6項を引用する第18項を引用する第20項…A3、F15
- ・第5項を引用する第18項を引用する第20項…B4、F15
- ・第3項を引用する第5項を引用する第18項を引用する第20項…A3、F15

- ・ ・ ・ 第 7 項を引用する第18項を引用する第20項… F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 8 項、第11項、第12項を引用する第18項を引用する第20項… C 6、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 9 項、第10項、第16項、第17項を引用する第18項を引用する第20項  
… D 7、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第13項、第14項、第15項を引用する第18項を引用する第20項… E 8、F 15
- ・ ・ ・ 第19項を直接引用する第20項… F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 2 項を引用する第19項を引用する第20項… F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 3 項、第 4 項、第 6 項を引用する第19項を引用する第20項  
… A 3、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 5 項を引用する第19項を引用する第20項… B 4、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 3 項を引用する第 5 項を引用する第19項を引用する第20項  
… A 3、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 7 項を引用する第19項を引用する第20項… F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 8 項、第11項、第12項を引用する第19項を引用する第20項  
… C 6、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 9 項、第10項、第16項、第17項を引用する第19項を引用する第20項  
… D 7、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第13項、第14項、第15項を引用する第19項を引用する第20項  
… E 8、F 15
- ・ 第18項を直接引用する第21項… 公知16
- ・ ・ 第 2 項を引用する第18項を引用する第21項… 公知17
- ・ ・ ・ 第 3 項、第 4 項、第 6 項を引用する第18項を引用する第21項… A 3
- ・ ・ ・ 第 5 項を引用する第18項を引用する第21項… B 4
- ・ ・ ・ ・ 第 3 項を引用する第 5 項を引用する第18項を引用する第21項… A 3
- ・ ・ 第 7 項を引用する第18項を引用する第21項… 公知18
- ・ ・ ・ 第 8 項、第11項、第12項を引用する第18項を引用する第21項… C 6
- ・ ・ ・ 第 9 項、第10項、第16項、第17項を引用する第18項を引用する第21項  
… D 7
- ・ ・ ・ ・ 第13項、第14項、第15項を引用する第18項を引用する第21項… E 8
- ・ 第19項を直接引用する第21項… 公知19
- ・ ・ ・ 第 2 項を引用する第19項を引用する第21項… 公知20
- ・ ・ ・ ・ 第 3 項、第 4 項、第 6 項を引用する第19項を引用する第21項… A 3
- ・ ・ ・ ・ 第 5 項を引用する第19項を引用する第21項… B 4
- ・ ・ ・ ・ 第 3 項を引用する第 5 項を引用する第19項を引用する第21項… A 3
- ・ ・ ・ 第 7 項を引用する第19項を引用する第21項… 公知21
- ・ ・ ・ ・ 第 8 項、第11項、第12項を引用する第19項を引用する第21項… C 6
- ・ ・ ・ ・ 第 9 項、第10項、第16項、第17項を引用する第19項を引用する第21項  
… D 7
- ・ ・ ・ ・ 第13項、第14項、第15項を引用する第19項を引用する第21項… E 8
- ・ 第18項を直接引用する第22項… 公知22
- ・ ・ 第 2 項を引用する第18項を引用する第22項… 公知23
- ・ ・ ・ 第 3 項、第 4 項、第 6 項を引用する第18項を引用する第22項… A 3
- ・ ・ ・ 第 5 項を引用する第18項を引用する第22項… B 4
- ・ ・ ・ ・ 第 3 項を引用する第 5 項を引用する第18項を引用する第22項… A 3
- ・ ・ 第 7 項を引用する第18項を引用する第22項… 公知24
- ・ ・ ・ 第 8 項、第11項、第12項を引用する第18項を引用する第22項… C 6

- ・ ・ ・ ・ 第 9 項、第10項、第16項、第17項を引用する第18項を引用する第22項  
… D 7
- ・ ・ ・ ・ 第13項、第14項、第15項を引用する第18項を引用する第22項… E 8
- ・ ・ ・ 第19項を引用する第22項… 公知25
- ・ ・ ・ ・ 第 2 項を引用する第18項を引用する第19項を引用する第22項… 公知26
- ・ ・ ・ ・ 第 3 項、第 4 項、第 6 項を引用する第18項を引用する第19項を  
引用する第 2 2 項… A 3
- ・ ・ ・ ・ 第 5 項を引用する第18項を引用する第19項を引用する第22項… B 4
- ・ ・ ・ ・ 第 3 項を引用する第 5 項を引用する第18項を引用する第19項を  
引用する第22項… A 3
- ・ ・ ・ ・ 第 7 項を引用する第18項を引用する第19項を引用する第22項… 公知27
- ・ ・ ・ ・ 第 8 項、第11項、第12項を引用する第18項を引用する第19項を  
引用する第22項… C 6
- ・ ・ ・ ・ 第 9 項、第10項、第16項、第17項を引用する第18項を引用する第19項を  
引用する第22項… D 7
- ・ ・ ・ ・ 第13項、第14項、第15項を引用する第18項を引用する第19項を  
引用する第22項… E 8
- ・ ・ ・ 第18項を直接引用する第20項を引用する第22項… F 1 5
- ・ ・ ・ ・ 第 2 項を引用する第18項を引用する第20項を引用する第22項… F 1 5
- ・ ・ ・ ・ 第 3 項、第 4 項、第 6 項を引用する第18項を引用する第20項を  
引用する第22項… A 3、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 5 項を引用する第18項を引用する第20項を引用する第22項  
… B 4、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 3 項を引用する第 5 項を引用する第18項を引用する第20項を  
引用する第22項… A 3、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 7 項を引用する第18項を引用する第20項を引用する第22項… F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 8 項、第11項、第12項を引用する第18項を引用する第20項を  
引用する第22項… C 6、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 9 項、第10項、第16項、第17項を引用する第18項を引用する第20項を  
引用する第22項… D 7、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第13項、第14項、第15項を引用する第18項を引用する第20項を  
引用する第22項… E 8、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第19項を直接引用する第20項を引用する第22項… F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 2 項を引用する第19項を引用する第20項を引用する第22項… F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 3 項、第 4 項、第 6 項を引用する第19項を引用する第20項を  
引用する第22項… A 3、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 5 項を引用する第19項を引用する第20項を引用する第22項  
… B 4、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 3 項を引用する第 5 項を引用する第19項を引用する第20項を  
引用する第22項… A 3、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 7 項を引用する第19項を引用する第20項を引用する第22項… F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 8 項、第11項、第12項を引用する第19項を引用する第20項を  
引用する第22項… C 6、F 15
- ・ ・ ・ ・ 第 9 項、第10項、第16項、第17項を引用する第19項を  
引用する第20を引用する第22項項… D 7、F 15

- ・ ・ ・ ・ ・ 第13項、第14項、第15項を引用する第19項を引用する第20項を  
引用する第22項… E 8、F 15
- ・ ・ ・ 第18項を直接引用する第21項を引用する第22項… 公知28
- ・ ・ ・ ・ 第2項を引用する第18項を引用する第21項を引用する第22項… 公知29
- ・ ・ ・ ・ ・ 第3項、第4項、第6項を引用する第18項を引用する第21項を  
引用する第22項… A 3
- ・ ・ ・ ・ ・ 第5項を引用する第18項を引用する第21項を引用する第22項… B 4
- ・ ・ ・ ・ ・ 第3項を引用する第5項を引用する第18項を引用する第21項を  
引用する第22項… A 3
- ・ ・ ・ ・ 第7項を引用する第18項を引用する第21項を引用する第22項… 公知30
- ・ ・ ・ ・ ・ 第8項、第11項、第12項を引用する第18項を引用する第21項を  
引用する第22項… C 6
- ・ ・ ・ ・ ・ 第9項、第10項、第16項、第17項を引用する第18項を引用する第21項を  
引用する第22項… D 7
- ・ ・ ・ ・ ・ 第13項、第14項、第15項を引用する第18項を引用する第21項を  
引用する第22項… E 8
- ・ ・ ・ 第19項を直接引用する第21項を引用する第22項… 公知31
- ・ ・ ・ ・ 第2項を引用する第19項を引用する第21項を引用する第22項… 公知32
- ・ ・ ・ ・ ・ 第3項、第4項、第6項を引用する第19項を引用する第21項を  
引用する第22項… A 3
- ・ ・ ・ ・ ・ 第5項を引用する第19項を引用する第21項を引用する第22項… B 4
- ・ ・ ・ ・ ・ 第3項を引用する第5項を引用する第19項を引用する第21項を  
引用する第22項… A 3
- ・ ・ ・ ・ ・ 第7項を引用する第19項を引用する第21項を引用する第22項… 公知33
- ・ ・ ・ ・ ・ 第8項、第11項、第12項を引用する第19項を引用する第21項を  
引用する第22項… C 6
- ・ ・ ・ ・ ・ 第9項、第10項、第16項、第17項を引用する第19項を  
引用する第21項を引用する第22項… D 7
- ・ ・ ・ ・ ・ 第13項、第14項、第15項を引用する第19項を引用する第21項を  
引用する第22項… E 8
- ・ ・ ・ 第18項を直接引用する第22項を引用する第43項… 公知34
- ・ ・ ・ ・ 第2項を引用する第18項を引用する第22項を引用する第43項… 公知35
- ・ ・ ・ ・ ・ 第3項、第4項、第6項を引用する第18項を引用する第22項を  
引用する第43項… A 3
- ・ ・ ・ ・ ・ 第5項を引用する第18項を引用する第22項を引用する第43項… B 4
- ・ ・ ・ ・ ・ 第3項を引用する第5項を引用する第18項を引用する第22項を  
引用する第43項… A 3
- ・ ・ ・ ・ 第7項を引用する第18項を引用する第22項を引用する第43項… 公知36
- ・ ・ ・ ・ ・ 第8項、第11項、第12項を引用する第18項を引用する第22項を  
引用する第43項… C 6
- ・ ・ ・ ・ ・ 第9項、第10項、第16項、第17項を引用する第18項を引用する第22項を  
引用する第43項… D 7
- ・ ・ ・ ・ ・ 第13項、第14項、第15項を引用する第18項を引用する第22項を  
引用する第43項… E 8

- ..... 第19項を引用する第22項を引用する第43項...公知37
- ..... 第2項を引用する第18項を引用する第19項を引用する第22項を  
引用する第43項...公知38
- ..... 第3項、第4項、第6項を引用する第18項を引用する第19項を  
引用する第22項を引用する第43項...A 3
- ..... 第5項を引用する第18項を引用する第19項を引用する第22項を  
引用する第43項...B 4
- ..... 第3項を引用する第5項を引用する第18項を引用する第19項を  
引用する第22項を引用する第43項...A 3
- ..... 第7項を引用する第18項を引用する第19項を引用する第22項を  
引用する第43項...公知39
- ..... 第8項、第11項、第12項を引用する第18項を引用する第19項を  
引用する第22項を引用する第43項...C 6
- ..... 第9項、第10項、第16項、第17項を引用する第18項を  
引用する第19項を引用する第22項を引用する第43項...D 7
- ..... 第13項、第14項、第15項を引用する第18項を引用する第19項を  
引用する第22項を引用する第43項...E 8
- ..... 第18項を直接引用する第20項を引用する第22項を引用する第43項...F 15
- ..... 第2項を引用する第18項を引用する第20項を引用する第22項を  
引用する第43項...F 15
- ..... 第3項、第4項、第6項を引用する第18項を引用する第20項を  
引用する第22項を引用する第43項...A 3、F 15
- ..... 第5項を引用する第18項を引用する第20項を引用する第22項を  
引用する第43項...B 4、F 15
- ..... 第3項を引用する第5項を引用する第18項を引用する第20項を  
引用する第22項を引用する第43項...A 3、F 15
- ..... 第7項を引用する第18項を引用する第20項を引用する第22項を  
引用する第43項...F 15
- ..... 第8項、第11項、第12項を引用する第18項を引用する第20項を  
引用する第22項を引用する第43項...C 6、F 15
- ..... 第9項、第10項、第16項、第17項を引用する第18項を  
引用する第20項を引用する第22項を引用する第43項...D 7、F 15
- ..... 第13項、第14項、第15項を引用する第18項を引用する第20項を  
引用する第22項を引用する第43項...E 8、F 15
- ..... 第19項を直接引用する第20項を引用する第22項を引用する第43項...F 15
- ..... 第2項を引用する第19項を引用する第20項を引用する第22項を  
引用する第43項...F 15
- ..... 第3項、第4項、第6項を引用する第19項を引用する第20項を  
引用する第22項を引用する第43項...A 3、F 15
- ..... 第5項を引用する第19項を引用する第20項を引用する第22項を  
引用する第43項...B 4、F 15
- ..... 第3項を引用する第5項を引用する第19項を引用する第20項を  
引用する第22項を引用する第43項...A 3、F 15
- ..... 第7項を引用する第19項を引用する第20項を引用する第22項を  
引用する第43項...F 15



